

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-309117

(P2002-309117A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 B 29/09		C 0 9 B 29/09	C 4 C 0 3 3
C 0 7 D 277/82		C 0 7 D 277/82	4 C 0 6 3
417/12		417/12	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-118489(P2001-118489)

(22) 出願日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 黒瀬 裕

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 照田 尚

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100086911

弁理士 重野 剛

最終頁に続く

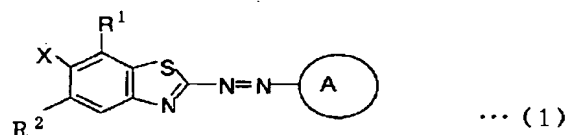
(54) 【発明の名称】 モノアゾ系化合物、アミノベンゾチアゾール誘導体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 各種合成繊維の分散染色やプラスチック着色材料として有用なベンゾチアゾール系のモノアゾ系色素と、このモノアゾ系色素の合成中間体として有用なアミノベンゾチアゾール誘導体を提供する。このアミノベンゾチアゾール誘導体の異性体混合物を簡易な工程で製造する。

【解決手段】 一般式(1)で示されるモノアゾ系化合物。このモノアゾ系化合物の中間体としてのアミノベンゾチアゾール誘導体。このアミノベンゾチアゾール誘導体をm-アルキルフェニルチオ尿素誘導体を原料として、チアゾール環の形成とベンゼン環のハロゲン化を同一工程で実施することにより製造する。

【化17】



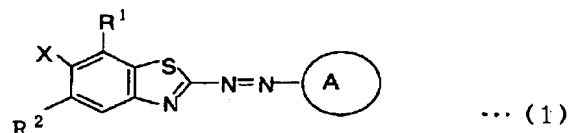
(Aは置換基を有してもよい炭化水素環または複素環。

Xは塩素原子または臭素原子。R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は、各々独立にアルキル基または水素原子で少なくとも一方はアルキル基。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるモノアゾ系化合物。

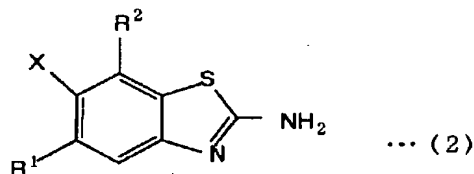
【化1】



(一般式(1)中、Aは置換基を有していてもよい炭化水素環または複素環を表し、Xは塩素原子または臭素原子を表し、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、各々独立にアルキル基または水素原子を表す。ただし R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の内、少なくともいずれか一方はアルキル基である。)

【請求項2】 下記一般式(2)で示されるアミノベンゾチアゾール誘導体。

【化2】

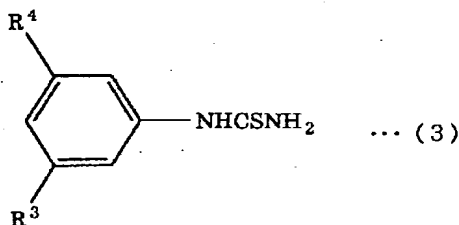


(一般式(2)中、Xは塩素原子または臭素原子を表し、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、各々独立にアルキル基または水素原子を表す。ただし R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の内、少なくともいずれか一方はアルキル基である。)

【請求項3】 一般式(2)中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> が、各々独立に水素原子またはメチル基であり、少なくとも一方がメチル基である、請求項2に記載のアミノベンゾチアゾール誘導体。

【請求項4】 下記一般式(3)に示すアルキルフェニルチオ尿素誘導体を原料として、チアゾール環の形成とベンゼン環のハロゲン化を同一工程で実施することとを特徴とする、請求項2または3に記載のアミノベンゾチアゾール誘導体の製造方法。

【化3】



(一般式(3)中、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は各々独立にアルキル基または水素原子を表す。ただし R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> のうち、少なくともいずれか一方はアルキル基である。)

【請求項5】 チアゾール環の形成およびベンゼン環のハロゲン化工程において、試薬として臭素または塩化スルフルルを使用することを特徴とする、請求項4に記載

のアミノベンゾチアゾール誘導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、モノアゾ系化合物と、その合成の中間体であるアミノベンゾチアゾール誘導体、およびこのアミノベンゾチアゾール誘導体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】モノアゾ系化合物は吸光度が高く、堅牢性、耐光性も良好なことから、各種の着色材料、染料として広く用いられている。

【0003】これらの中でベンゾチアゾール系のモノアゾ系化合物は、色調が鮮明で製造も比較的容易であることから、ポリエステル繊維用の分散染料、各種プラスチック用着色材として量産されている。

【0004】

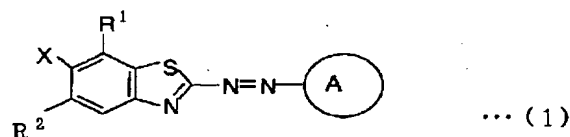
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、鮮明な着色が可能な染料として使用することができるモノアゾ系化合物と、その合成中間体となるアミノベンゾチアゾール誘導体と、この中間体のアミノベンゾチアゾール誘導体を簡易に製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のモノアゾ系化合物は、下記一般式(1)で示されるものである。

【0006】

【化4】

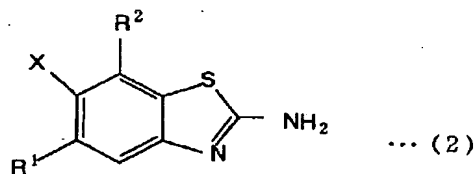


【0007】(一般式(1)中、Aは置換基を有していてもよい炭化水素環または複素環を表し、Xは塩素原子または臭素原子を表し、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、各々独立にアルキル基または水素原子を表す。ただし R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の内、少なくともいずれか一方はアルキル基である。)

【0008】本発明のアミノベンゾチアゾール誘導体、下記一般式(2)で示されるものである。

【0009】

【化5】



【0010】(一般式(2)中、Xは塩素原子または臭素原子を表し、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、各々独立にアルキル基または水素原子を表す。ただし R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の内、

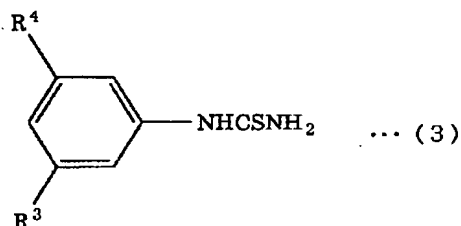
少なくともいずれか一方はアルキル基である。)

【0011】上記一般式(2)中、 $R^1$  および  $R^2$  は、各々独立に水素原子またはメチル基であり、少なくとも一方がメチル基であることが好ましい。

【0012】本発明のアミノベンゾチアゾール誘導体の製造方法は、このような本発明のアミノベンゾチアゾール誘導体を製造する方法であって、下記一般式(3)に示すアルキルフェニルチオ尿素誘導体を原料として、チアゾール環の形成とベンゼン環のハロゲン化を同一工程で実施することを特徴とする。

【0013】

【化6】



(一般式(3)中、 $R^3$  および  $R^4$  は各々独立にアルキル基または水素原子を表す。ただし  $R^3$  および  $R^4$  のうち、少なくともいずれか一方はアルキル基である。)

【0014】即ち、本発明者らは上記の課題を解決べく鋭意検討を重ねた結果、アゾ成分として特定のアミノベンゾチアゾール誘導体を用いて、合成されるモノアゾ系化合物が染料としてポリエステル繊維、プラスチック等を鮮明に、しかも淡色から濃色まで必要とする濃度に着色することができること、また、このモノアゾ系化合物の合成の中間体となるアミノベンゾチアゾール誘導体を簡易に合成する方法を見出し、本発明を完成させた。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明につき詳細に説明する。

【0016】本発明のモノアゾ系化合物を示す前記一般式(1)において、環Aは置換基を有していてもよい炭化水素環または複素環を表し、この環は他の芳香族環や脂肪族環が縮合していても差し支えない。環Aは、好ましくは、5員環又は6員環の単環、或いは2~3縮合環である。

【0017】この環Aの置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数1~8の直鎖又は分岐のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~8の直鎖又は分岐のアルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアルキルアミノ基、フェニル基等のアリール基、アミノ基、シアノ基、ヒドロキシ基等が挙げられる。これらの置換基が更に他の置換基で置換されていてもよい。

【0018】一般に、モノアゾ系染料合成時のカップリング成分としては、

- (a) フェノール系水酸基を有する化合物
- (b) 芳香族アミン系化合物
- (c) 5-ピラゾロンなどのエノール性ケトン(活性メチレン基)を有する化合物

などが使用できるが、前記一般式(1)における環Aとしては、これらの化合物由来の構造が挙げられる。

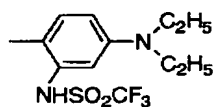
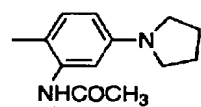
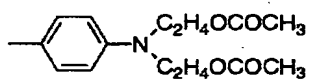
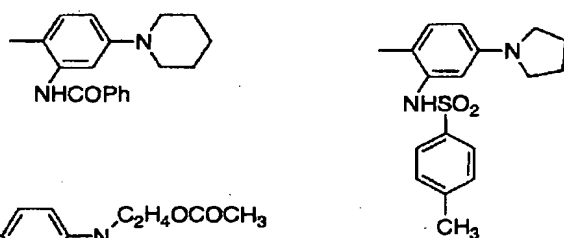
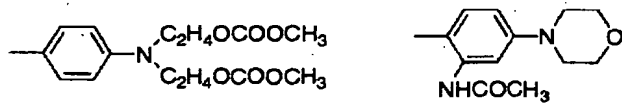
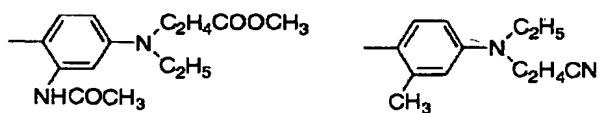
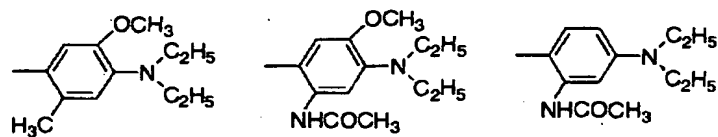
【0019】例えば、アニリン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、ピラゾール、アミノピラゾール、インドール、テトラヒドロキノリン、チアゾール、フェノール、ナフトール、ピリジンまたはピリドン等の環構造が好ましく用いられ、これらは他に置換基を有していても良い。

【0020】本発明のモノアゾ系化合物における環Aとしては、例えば下記のもの挙げられる。

【0021】なお、以下において、Phはフェニル基を示す。

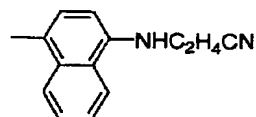
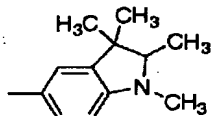
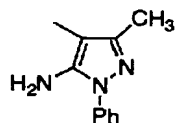
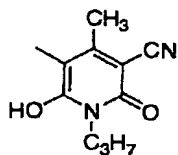
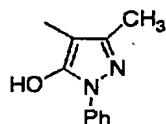
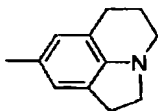
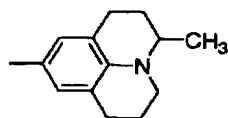
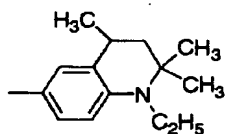
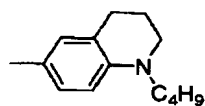
【0022】

【化7】



【0023】

【化8】

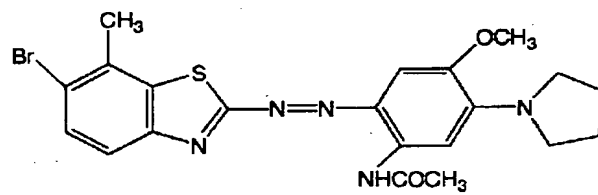
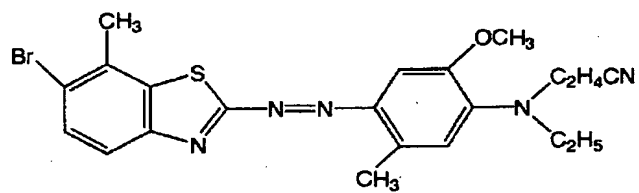
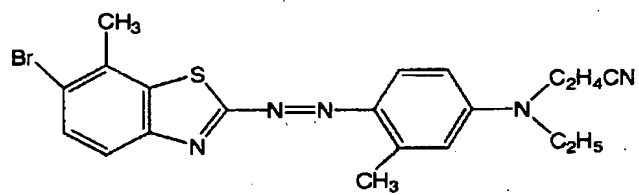
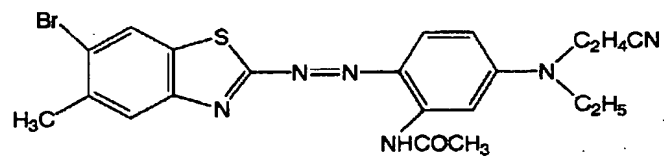
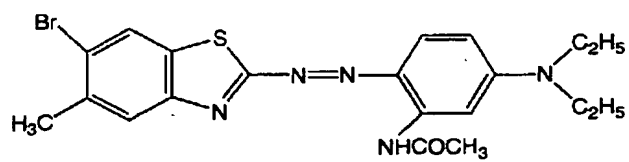


【0024】また、前記一般式(1)の $R^1$ 、 $R^2$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基等の炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基が挙げられ、好ましくはメチル基またはエチル基、特に好ましくはメチル基である。

【0025】本発明のモノアゾ系化合物としては、例えば次のようなものが挙げられる。

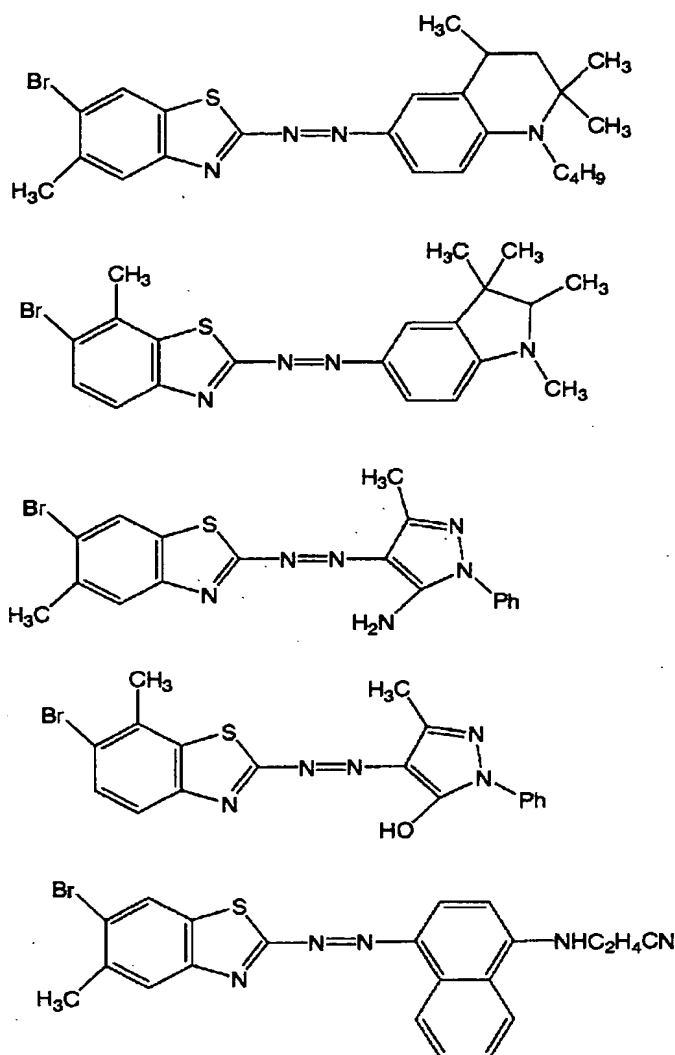
【0026】

【化9】



【0027】

【化10】



【0028】また、上記化合物の臭素原子がそれぞれ塩素原子とされた化合物も例示される。

【0029】このような本発明のモノアゾ系化合物は、各種の繊維材料およびプラスチックを着色する色材として有用なものである。着色する繊維材料として好ましいものは、ポリエステル、アセテート、ポリアミドあるいはこれらを含むものである。

【0030】本発明のモノアゾ系化合物は、例えば、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤など公知の化合物と共にコロイドミル、ディスパーミルなどの装置で微分散し、必要に応じて真空乾燥または噴霧乾燥することにより、水分散が可能な染料とすることができる。

【0031】この染料を適量の水に分散させ、必要に応じて均染剤、pH緩衝剤を加えて染浴を調製し、着色する繊維を入れた後、適当な時間加熱することにより繊維を染色することができる。染色方法としては浸染法、サーモゾール法、捺染法などの公知の各種の方法を用いることができる。

【0032】このような本発明のモノアゾ系化合物は、1種を単独で染料又は各種の色材料として用いても良く、2種以上の混合物として用いても良いが、濃色まで染めることができ、淡色でも色むらがでにくい点から、2種以上のモノアゾ系化合物の混合組成物として用いるのが好ましい。

【0033】このような本発明のモノアゾ系化合物は、前記一般式(2)で示される本発明のアミノベンゾチアゾール誘導体に前述の(a)～(c)のカップリング成分を反応させることにより合成することができる。

【0034】この場合、アミノベンゾチアゾール誘導体として、2種以上のアミノベンゾチアゾール誘導体の混合物を用いることにより、2種以上のモノアゾ系化合物の混合物を合成することができ好ましい。

【0035】なお、前記一般式(3)で示されるアルキルフェニルチオ尿素誘導体において、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のアルキル基としては、各々独立に、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基などの炭素数1～8の直鎖ま

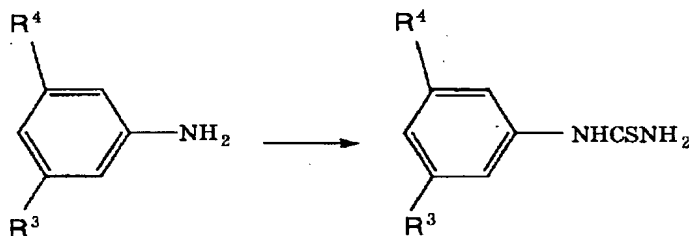
たは分岐のアルキル基が挙げられ、好ましくはメチル基またはエチル基であり、より好ましくはメチル基である。また、 $R^3$  および  $R^4$  のうち、いずれか一方がアルキル基であり、他方が水素原子であるものが好ましい。前記一般式(3)で示されるアルキルフェニルチオ尿素誘導体は、*m*-アルキルアニリン又は3,5-ジアルキルアニリンを原料として、次のような方法で製造するこ

とができる。

【0036】(a) *m*-アルキルアニリン又は3,5-ジアルキルアニリンにチオシアン酸塩を反応させる方法

【0037】

【化11】

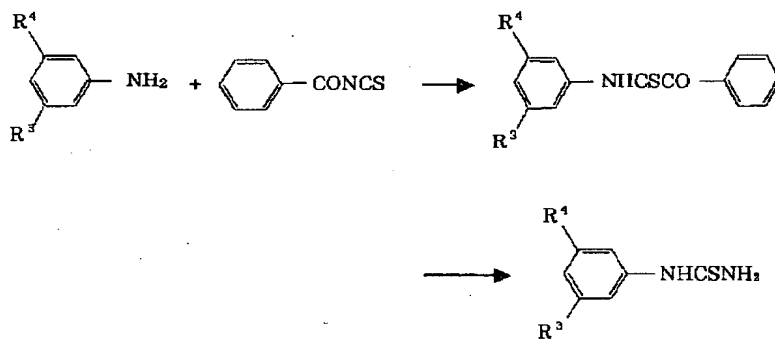


【0038】(b) *m*-アルキルアニリン又は3,5-ジアルキルアニリンにフェニルイソチオシアネートを反応させて生成するベンゾイル-*m*-アルキルフェニルチオ尿素又はベンゾイル-3,5-ジアルキルチオ尿素

を加水分解する方法

【0039】

【化12】



【0040】このうち、(b)の方法は収率が高く、工業的に有利である。

【0041】次に、本発明のアミノベンゾチアゾール誘導体の製造方法について説明する。

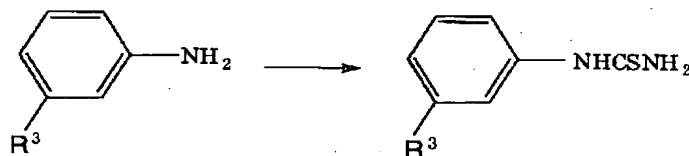
【0042】なお、以下に前記一般式(3)において  $R^4$  が水素原子である化合物(以下、単に「*m*-アルキルフェニルチオ尿素誘導体」と称す)を原料とする、本発明のアミノベンゾチアゾール誘導体の製造方法につき説明するが、本発明は一般式(3)における  $R^3$  および  $R^4$  のいずれもアルキル基である化合物を原料とした、本

発明のアミノベンゾチアゾール誘導体の製造を除外するものではない。

【0043】*m*-アルキルフェニルチオ尿素誘導体は、例えば*m*-トルイジン( $R^3$ =メチル)または*m*-エチルアニリン( $R^3$ =エチル)などの*m*-アルキルアニリンを出発原料として、上記(a), (b)の方法に従って、下記の反応で製造することができ、このうち、特に(b)の方法が収率の面で有利である。

【0044】

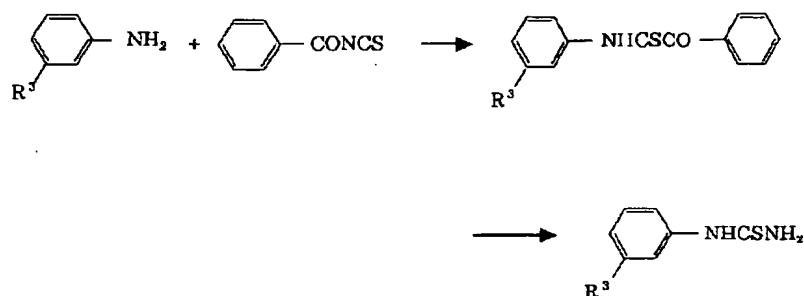
【化13】



【0045】

【化14】





【0046】本発明では、このようにして製造されるm-アルキルフェニルチオ尿素誘導体を原料として、チアゾール環の形成とベンゼン環のハロゲン化とを同一工程で実施することにより、一般式(2)で示されるアミノベンゾチアゾール誘導体を製造する。即ち、m-アルキルフェニルチオ尿素誘導体に対し、チアゾール環の形成を促進する酸化剤とハロゲン化剤とを共に反応させることにより、チアゾール環の形成とハロゲン化が同一工程で進行させる。この場合、使用する酸化剤とハロゲン化剤は別々の化合物でも良いが、2つの機能を有する1つの化合物であることが好ましい。酸化剤としての機能とハロゲン化剤としての機能を兼ね備える化合物としては、具体的には、塩素( $\text{Cl}_2$ )、臭素( $\text{Br}_2$ )、塩化スルフリル( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ )などが挙げられるが、好ましくは臭素または塩化スルフリルである。

【0047】以下、このような酸化とハロゲン化との両機能を兼備する化合物(以下「酸化/ハロゲン化剤」と称する場合がある。)を用いる製造方法について説明する。

【0048】m-アルキルフェニルチオ尿素誘導体と酸化/ハロゲン化剤とを反応させるには、例えば、m-アルキルフェニルチオ尿素誘導体を溶媒に溶解させて攪拌しながら、酸化/ハロゲン化剤を添加して反応させる。

【0049】ここで使用される溶媒は、反応に不活性なものであればよく、例えば、酢酸、硫酸、プロピオン酸などの無機酸や有機酸；四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロエタン酸などの塩素化炭化水素系溶媒；ニトロベンゼンなどが挙げられる。m-アルキルフェニルチオ尿素誘導体は、このような溶媒に対して、3~50g/l程度の濃度に溶解される。

【0050】m-アルキルフェニルチオ尿素誘導体に対する酸化/ハロゲン化剤の添加量は、モル比で1.5~3.5倍とするのが好ましい。この範囲よりも酸化/ハロゲン化剤の添加量が少ないとハロゲン化反応が十分に進行せず、多いとジハロゲン化物が生成する。ジハロゲン化物から得られるモノアゾ系化合物は着色性に劣るため、ジハロゲン化物の生成は好ましくない。

【0051】反応温度は用いる溶媒によっても異なるが、通常10~90℃である。また、反応圧力は加圧下であっても良いが、通常は常圧で行われる。

【0052】反応時間は、反応温度などにより異なる

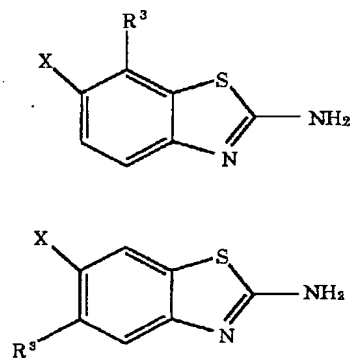
が、通常1~10時間、好ましくは1~6時間である。急激に反応させて1時間未満で反応を終了しようとすると、反応液が発熱する場合があります。また、10時間を超えると、得られたアミノベンゾチアゾール誘導体が分解する場合があります。また分解しない場合であっても、反応は通常10時間程度で終了することから、それより長い反応時間を採用することは経済的ではない。

【0053】反応終了後は、反応液を、反応液の1~20倍量程度で、反応温度と同程度の温度の水中に投入して放置する。これにより、未反応物や副生成物が析出するため、これを浮別し、浮液に炭酸ナトリウム等の塩基性の化合物を添加して析出した結晶を浮過して目的物を得る。

【0054】このように、酸化/ハロゲン化剤を用いてチアゾール環の形成とベンゼン環のハロゲン化とを同一工程で行う本発明のアミノベンゾチアゾール誘導体の製造方法によれば、下記のような2-アミノ-6-ハロゲノ-5-アルキルベンゾチアゾールと2-アミノ-6-ハロゲノ-7-アルキルベンゾチアゾールとのほぼ1:1の異性体混合物を得ることができる。

【0055】

【化15】



【0056】このような異性体混合物は、再結晶またはカラムクロマトグラフィーなどの方法で精製することにより、各々の単一の化合物に分離することも可能であるが、これを本発明のモノアゾ系化合物の合成の中間体として用いる場合、分散染料やプラスチック着色剤として使用する場合には、前述の如く、複数種のモノアゾ系化合物の混合物である方が、染色をより濃色にすることが

できる点で優れてることから、得られた異性体混合物は、これを分離することなく、モノアゾ系化合物の製造原料とすることが好ましい。

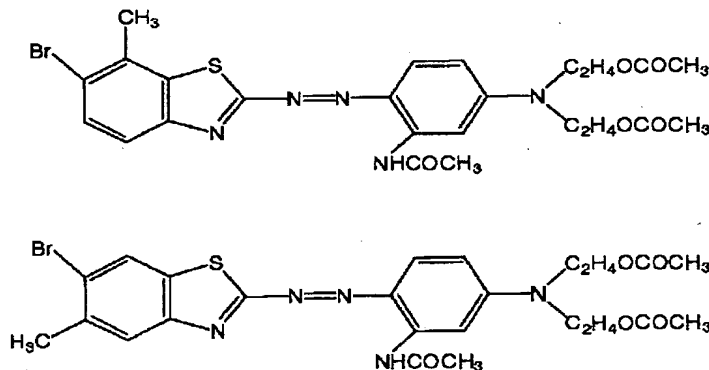
【0057】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明のその要旨を超えない限り、何ら以下の実施例により限定されるものではない。

【0058】実施例1

【アミノベンゾチアゾール誘導体の合成】Organic Synthesis Col. Vol. III p73を参考にm-トリルジンとベンゾイルイソチオシアネートとから合成したm-トリルチオ尿素10gを酢酸100ml中に溶解させ、攪拌しながら、20℃で臭素24gを約30分で滴下した。このものを70～80℃で2時間攪拌した後、80℃の熱水500l中にそそぎ入れた。このものを一晩放置した後、結晶を濾別し、濾液に15℃でpH5となるまで炭酸ナトリウムを加え、得られた結晶を濾過、乾燥して、2-アミノ-6-ブロモ-5-メチルベンゾチアゾールと2-アミノ-6-ブロモ-7-メチルベンゾチアゾールのほぼ1:1の混合物11.2gを得た。この化合物の分子量はマスペクトルで確認した。

【0059】【モノアゾ系化合物の合成】上記で合成し



【0063】【モノアゾ系色素の評価】上記のようにして得られたモノアゾ系化合物の混合物2gにリグニシスルホン酸系分散剤4gと水10mlを加え、pHを7～9に調整した。このものをステンレス製ビーカー中で直径1～2mmのガラスビーズ10mlと共に入れ、攪拌棒を用いて回転数1500～2000rpmで20時間攪拌した。ガラスビーズを取り除いた後、pH5に調整した染浴中にポリエステル布と共に適量加え、密閉容器中で130℃にて1時間加熱し、染色した。

【0064】得られた染色布はほぼ中庸の赤色でJIS 1/1濃度の染色布の耐光堅牢度(JIS L0842 CARBON ARC)は5～6級、昇華堅牢度(JIS L 1051 180℃×30sec)は4～5級であった。

【0065】

たアミノベンゾチアゾール誘導体の混合物4.9gを酢酸42g中に分散させ、冷却しつつ攪拌しながら、75%リン酸40.76gおよび酢酸6.7gを温度が20℃を超えないように加えた。このものを0～5℃に冷却し、43%ニトロシル硫酸の硫酸水溶液7.1gを5℃以下に加え、5℃以下でさらに2時間かき混ぜてジアゾ溶液とした。

【0060】次に、3-N,N-ビスアセトキシエチルアセトアニリド9.7gをメタノール100ml中に加え、尿素2gと酢酸ナトリウム5gを加えた後、5℃以下に冷却した。このものを攪拌しながら上記のジアゾ液を5℃で、pH4～5となるように適宜、酢酸ナトリウム水溶液を加えながら滴下した。

【0061】この反応液をさらに、2時間攪拌した後得られた結晶を濾過し、メタノール10mlで洗浄、乾燥し、下記構造式で表される色素(2種類)の混合物9.1gを得た。この化合物のアセトン溶媒中のλmaxは510nmであった。また分子量はマスペクトルにより下記構造と矛盾しないことを確認した。

【0062】

【化16】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のモノアゾ系化合物及びアミノベンゾチアゾール誘導体によれば、鮮明性を維持して淡色から濃色まで染色、着色することが可能で、各種成分分散染料やプラスチック着色材料として有用なモノアゾ系色素が提供される。

【0066】しかして、本発明のアミノベンゾチアゾール誘導体の製造方法によれば、このようなモノアゾ系色素の合成中間体としてのアミノベンゾチアゾール誘導体を簡易な工程で製造することができ、しかも、アミノベンゾチアゾール誘導体を異性体混合物として得ることができるため、製造された異性体混合物を用いて、モノアゾ系化合物の異性体混合物を製造し、これにより、濃色に染色することができ、淡色でも色むらの問題の少ないモノアゾ系色素を得ることができる。

(11) 02-309117 (P2002-1x17)

フロントページの続き

(72)発明者 佐竹 賢一

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 4C033 AD13

4C063 AA01 BB09 CC62 DD14 EE10